

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

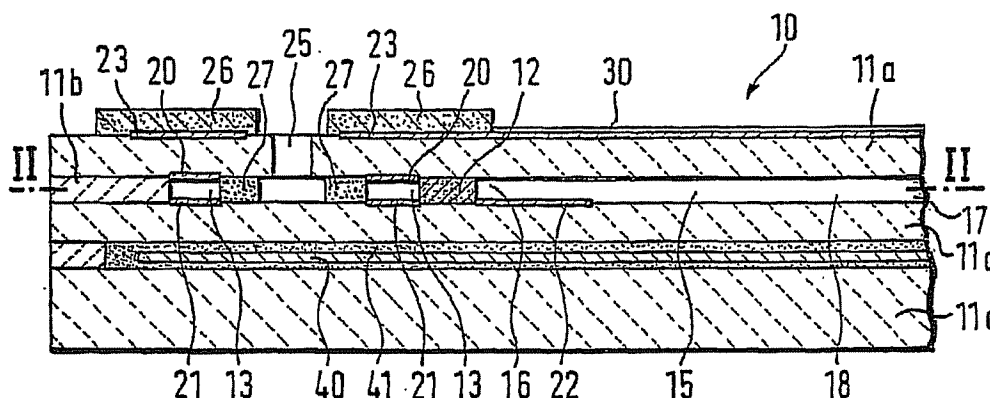
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16588 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 27/419 (72) Erfinder; und
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02879 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHEER, Heiner
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 2000 (23.08.2000) [DE/DE]; Hauptstrasse 21, 89180 Berghülen (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch JAUERNIG, Udo [DE/JP]; Ushikubo 9-1-47, Yokohama
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch 224 (JP). RENZ, Hanz-Joerg [DE/DE]; Uhlbergstrasse
(30) Angaben zur Priorität: 199 41 051.8 28. August 1999 (28.08.1999) DE 5, 70771 Leinfelden (DE). DIEHL, Lothar [DE/DE];
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 Grubenaecker 141, 70499 Stuttgart (DE). LINDAUER,
(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, KR, US. Dieter [DE/DE]; Raithstrasse 18, 75417 Muehlacker (DE).
(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, KARLE, Juergen [DE/DE]; Salzburger Strasse 12, 71277
20, 70442 Stuttgart (DE). Rutesheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SENSOR ELEMENT FOR DETERMINING THE OXYGEN CONCENTRATION IN GAS MIXTURES AND
METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: SENSORELEMENT ZUR BESTIMMUNG DER SAUERSTOFFKONZENTRATION IN GASGEMISCHEN
UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DESSELBEN



WO 01/16588 A1 (57) Abstract: The invention relates to a sensor element for determining the concentration of gas components in gas mixtures, especially the oxygen concentration in exhaust gas of internal combustion engines. The sensor element contains a pump cell which pumps oxygen into or out of a measuring gas chamber, a concentration cell with a reference electrode that is arranged in a reference gas channel as well as a measuring electrode. The measuring gas chamber and the reference gas channel are located in the same layer level of the sensor element and are separated from one another by means of a partition wall which is produced by applying a ceramic paste onto an adjacent solid-electrolyte film.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen vorgeschlagen, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren. Es beinhaltet eine Pumpzelle, die Sauerstoff in einen Meßgasraum hinein oder heraus pumpt, sowie eine Konzentrationszelle mit einer in einem Referenzgaskanal angeordneten Referenzelektrode und einer Meßelektrode. Der Meßgasraum und der Referenzgaskanal befinden sich in derselben Schichtebene des Sensorelements und sind durch eine Trennwand voneinander getrennt, die durch Auftragen einer keramischen Paste auf eine benachbarte Festelektrolytfolie hergestellt wird.



Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5

10

Sensorelement zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gas-
gemischen und Verfahren zur Herstellung desselben

15

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen und ein Verfahren zu dessen Herstellung nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

20

Stand der Technik

25

Eine heute üblicherweise zur Regelung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses von Verbrennungsgemischen für Kraftfahrzeugmotoren eingesetzte Sauerstoffsonde, auch als Breitband-Lambdasonde bezeichnet, basiert auf dem Zusammenspiel einer elektrochemischen Pumpzelle und einer Konzentrationszelle. Mit Hilfe der Elektroden der Pumpzelle wird aus einem Meßgasraum des Sensors Sauerstoff in den Abgasstrom gepumpt oder vom Abgasstrom in den Meßgasraum. Dazu ist eine der Pumpelektroden im Meßgasraum und eine auf der dem Abgasstrom ausgesetzten Außenfläche des Sensorelements aufgebracht. Die Elektroden der Konzentrationszelle sind so angeordnet, daß eine sich ebenfalls im Meßgasraum befindet, die andere dagegen in einem üblicherweise mit Luft gefüllten Referenzgaskanal. Diese Anordnung ermöglicht den direkten Vergleich des Sauerstoffpotentials der Meßelektrode im Meßgasraum

35

mit dem Referenz-Sauerstoffpotential der Referenzelektrode in Form einer an der Konzentrationszelle anliegenden, meßbaren Spannung. Meßtechnisch wird die an die Elektroden der Pumpzelle anzulegende Pumpspannung so gewählt, daß an der Konzentrations-
5 zelle ein vorbestimmter Spannungswert eingehalten wird. Als ein der Sauerstoffkonzentration proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

10 Üblicherweise sind Meßgasraum und Referenzgaskanal in unterschiedlichen Ebenen des Sensorelements angeordnet, so daß sich der Referenzgaskanal unterhalb des Meßgasraums befindet. Dies erfordert jedoch mindestens eine zusätzliche Festelektrolytschicht, die den Referenzgaskanal beinhaltet. In der
15 DE OS 196 47 144 A1 wird zumindest als Variante ein Element zur Erfassung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses beschrieben, bei dem der Referenzgaskanal in derselben Schichtebene wie der Meßgasraum angeordnet ist. Für eine solche Schicht ist erfahrungsgemäß jedoch bedingt durch Stanzprozesse während der Herstellung eine
20 Mindestschichtdicke vorgegeben. Darüber hinaus ergeben sich durch die veränderte Anordnung der Gasräume Probleme meßtechnischer Art, da bei einer derartigen Anordnung der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt und es zu einer einseitigen Belastung der Meß- und Referenzelektrode kommt.

25 Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das erfindungsgemäße Verfahren mit den jeweils kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1
30 und 19 haben den Vorteil, daß die Schicht, die sowohl Meßgasraum als auch Referenzgaskanal beinhaltet, in ihrer Schichtdicke variabel gestaltet werden kann. Es kann vor allem eine Schicht sehr geringer Schichtdicke bzw. eine Schicht mit sehr filigranen Begrenzungen der darin enthaltenen Gasräume, sowie mit nicht
35

mit den Begrenzungen zusammenhängenden Stützelementen erzielt werden.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind
5 vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Sensorelements möglich. So bewirkt die Anpassung der Trennwand zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal an die Geometrie der im Meßgasraum angeordneten
10 Meßelektrode, daß zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal nur eine kurze räumliche Distanz existiert und damit eine Verringerung des Innenwiderstandes der Konzentrationszelle des Sensorelements. Es ist weiterhin besonders vorteilhaft, die im Referenzgaskanal angeordnete Referenzelektrode so auszuführen, daß sie
15 zum einen sich der Geometrie der Trennwand zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal anpaßt, zum anderen, daß sie ihre Oberfläche zur Trennwand hin möglichst groß wird. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Beanspruchung der gesamten Elektrodenoberfläche und verringert den elektrischen Widerstand der aus Meßelektrode und Referenzelektrode bestehenden Konzentrationszelle. Dies wird be-
20 sonders vorteilhaft erreicht, wenn die Meßelektrode kreisförmig ist und die Referenzelektrode um den ebenfalls kreisförmigen Meßgasraum herumgeführt wird. Darüber hinaus zeigt der Innenwiderstand der Konzentrationszelle dieses Sensorelements eine gut auszuwertende Temperaturabhängigkeit, die sich zur Temperatursteuerung des Sensorelements heranziehen läßt.
25

Vorteilhaft ist gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel die Zusammenfassung der üblicherweise getrennt im Meßgasraum angeordneten Meß- und Pumpelektroden zu einer Elektrode. Dies ermöglicht die Einsparung einer Schichtebene und vereinfacht den Sensoraufbau weiter.
30

Besonders vorteilhaft ist es, durch eine entsprechende Gestaltung des Schichtaufbaus des Sensorelements den im Sensorelement vorgesehenen Widerstandsheizkörper so in das Sensorelement einzuar-
35

beiten, daß der Widerstandsheizkörper von beiden Großflächen des Sensorelements gleich weit entfernt ist. Dies führt zu geringeren mechanischen Spannungen während des Aufheizvorgangs und des Betriebs, vor allem an den heizerseitigen Kanten des Sensorelements.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements, Figur 2 einen Längsschnitt durch das Sensorelement gemäß der Linie II-II in Figur 1, Figur 3 und 4 Längsschnitte durch das Sensorelement gemäß einem dritten und vierten Ausführungsbeispiel und Figur 5 und 6 einen Querschnitt durch die Großfläche des Sensorelements gemäß zwei weiteren Ausführungsbeispielen.

Ausführungsbeispiele

Figur 1 und 2 zeigt einen prinzipiellen Aufbau einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c und 11d aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Sie bestehen aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit Y_2O_3 stabilisiertem oder teilstabilisiertem ZrO_2 .

Die Festelektrolytschicht 11b wird dagegen mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials beispielsweise auf der Festelektrolytschicht 11a erzeugt. Als keramische Komponente des pastösen Materials wird dabei bevorzugt dasselbe Festelektrolytma-

terial verwendet, aus dem auch die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d bestehen.

Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminieren der mit der Festelektrolytschicht 11b und mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt.

Das Sensorelement 10 beinhaltet zwei Gasräume, einen Meßgasraum 13 und einen Referenzgaskanal 15. Diese sind in derselben Schichtebene, beispielsweise 11b, angeordnet und durch eine Trennwand 12 gasdicht voneinander getrennt. Der Referenzgaskanal 15 steht durch einen Gaseinlaß 17, der an einem Ende aus dem planaren Körper des Sensorelements 10 herausführt, in Kontakt mit einer Referenzgasatmosphäre. Er weist ein meßgasraumseitiges Ende 16 und ein gaseinlaßseitiges Ende 18 auf. In der Mitte des Referenzgaskanals 15 sind entlang einer Längsachse des Sensorelements Stützelemente 28 integriert. Diese gestatten eine breite Ausführung des Referenzgaskanals, ohne daß das Sensorelement an Stabilität verliert. Alternativ kann der Referenzgaskanal auch zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt werden.

Der Meßgasraum 13 ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt und steht über eine Öffnung 25 mit der Gasgemischatmosphäre in Verbindung. Die Öffnung 25 ist in der Festelektrolytschicht 11a senkrecht zur Oberfläche des Sensorelements 10 angebracht.

Auf der dem Meßgas unmittelbar zugewandten Großfläche des Sensorelements 10 ist auf der Festelektrolytschicht 11a eine äußere Pumpelektrode 23 angeordnet, die mit einer porösen Schutzschicht 26 bedeckt sein kann und die kreisringförmig um die Öffnung 25 herum angeordnet sein kann. Auf der dem Meßgasraum zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a befindet sich die dazugehö-

rige innere Pumpelektrode 20, die angepaßt an die kreisringförmige Geometrie des Meßgasraums 13 ebenfalls kreisringförmig ausgeführt ist. Beide Pumpelektroden bilden zusammen eine Pumpzelle.

5

Gegenüber der inneren Pumpelektrode 20 befindet sich im Meßgasraum 13 eine Meßelektrode 21. Auch diese ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt. Die dazugehörige Referenzelektrode 22 ist im Referenzgaskanal 15 angeordnet. Sie kann dabei auf der Seite des Referenzgaskanals 15 ausgebildet sein, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist, oder auch an der Seite des Referenzgaskanals 15, die entgegengesetzt zu der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements liegt. Meß- und Referenzelektrode 21, 22 bilden zusammen eine Nernst- bzw. Konzentrationszelle.

10

15

20

25

Innerhalb des Meßgasraums 13 ist in Diffusionsrichtung des Meßgases der inneren Pumpelektrode 20 und der Meßelektrode 21 eine poröse Diffusionsbarriere 27 vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere 27 bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden 20, 21 diffundierenden Gases aus. Im Falle eines mit einem porösen keramischen Materials gefüllten Referenzgaskanals 15 besteht die Diffusionsbarriere 27 und die Füllung des Referenzgaskanals 15 beispielsweise aus dem gleichen Material, um eine rationelle Herstellung in einem Prozeßschritt zu ermöglichen.

30

Die äußere Pumpelektrode 23 wird durch eine Leiterbahn 30 kontaktiert, die auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht 11a aufgebracht ist. Die Kontaktierung der Meßelektrode 21 und der Referenzelektrode 22 erfolgt über die Leiterbahnen 31, 32, die zwischen den Festelektrolytschichten 11b und 11c geführt und über nicht dargestellte Durchkontaktierungen mit der Großfläche des Sensorelements verbunden sind. Alle Leiterbahnen sind durch

die Isolierungen 35, die beispielsweise aus Al_2O_3 bestehen können, gegenüber den Festelektrolytschichten isoliert.

Um zu gewährleisten, daß an den Elektroden eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Meßgaskomponenten erfolgt, bestehen alle verwendeten Elektroden aus einem katalytisch aktiven Material, wie beispielsweise Platin, wobei das Elektrodenmaterial für alle Elektroden in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt wird, um mit den keramischen Folien zu versintern.

Des weiteren ist ein Widerstandsheizer 40 zwischen den Festelektrolytschichten 11c und 11d angeordnet und in eine elektrische Isolation 41, beispielsweise aus Al_2O_3 , eingebettet. Mittels des Widerstandsheizers 40 wird das Sensorelement 10 auf die entsprechende Betriebstemperatur von beispielsweise 750°C erhitzt.

Die innere und die äußere Pumpelektrode 20, 23 bilden zusammen eine Pumpzelle. Diese bewirkt einen Sauerstofftransport aus dem Meßgasraum 13 hinaus bzw. hinein. Die Meßelektrode 21 und die Referenzelektrode 22 sind als Konzentrationszelle zusammengeschaltet. Diese ermöglicht einen direkten Vergleich des von der Sauerstoffkonzentration im Meßgasraum 13 abhängigen Sauerstoffpotentials der Meßelektrode 21 mit dem konstanten Sauerstoffpotential der Referenzelektrode 22 in Form einer meßbaren elektrischen Spannung. Die Höhe der an die Pumpzelle anzulegenden Pumpspannung wird so gewählt, daß sich an der Konzentrationszelle eine konstante Spannung beispielsweise von 450 mV einstellt. Als ein der Sauerstoffkonzentration im Abgas proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

Problematisch an dieser Gesamtanordnung ist, wie schon eingangs erwähnt, daß durch die parallele Anordnung der Gasräume der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt. Dies ist

durch die größere Strecke bedingt, die die Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten zurücklegen müssen. Aus diesem Grund werden Meß- und Referenzelektrode 21, 22 räumlich so nahe wie möglich zueinander angeordnet. Dies wird vor allem durch das bei
5 der Herstellung des Sensorelements angewandte Siebdruckverfahren ermöglicht, da so die Trennwand 12 sehr dünn gestaltet werden kann. Die relativ kurze räumliche Distanz beider Elektroden zueinander führt zu einem Innenwiderstand der Konzentrationszelle, der im Vergleich zu herkömmlichen Sensoren nur leicht erhöht ist
10 und zur Temperaturregelung des Sensorelements herangezogen werden kann.

Ein weiteres Problem stellt die stark einseitige Belastung der Meß- und Referenzelektrode im Vergleich zu Sensoren herkömmlichen Typs mit übereinander angeordneten Gasräumen dar. Da die
15 Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten den kürzesten Weg zwischen beiden Elektroden bevorzugen, sind die der jeweils anderen Elektrode zugewandten Kompartimente von Meß- und Referenzelektrode 21, 22 am stärksten belastet. Dieser Tatsache wurde
20 durch die Anpassung der Geometrie des Referenzgaskanals 15 und der Referenzelektrode 22 besonders Rechnung getragen. So wird die Referenzelektrode 22 derart ausgestaltet, daß ihre Oberfläche ihre maximale Ausdehnung am meßgasseitigen Ende des Referenzkanals 15 erreicht, so daß sich der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche möglichst nahe an den Mittelpunkt der Meßelektrode
25 21 verlagert.

In Figur 3 ist ein zweites Ausführungsbeispiel dargestellt. In diesem wird der Referenzgaskanal 15 um den Meßgasraum 13 herumgeführt, desgleichen auch die Referenzelektrode 22. Beide bilden
30 so einen Kreisringabschnitt. Dies führt zu einer Vergrößerung der meßgasraumseitigen Kompartimente der Referenzelektrode 22 und damit zu einer Entlastung der Elektrode.

Die Referenzelektrode benötigt zwar im Gleichstrombetrieb, der
35 der Steuerung der Pumpspannung dient, einen direkten Kontakt mit

der Referenzgasatmosphäre. Die Temperaturregelung des Sensorelements, die auf einer Bestimmung des Innenwiderstandes der Nernstzelle beruht, kann jedoch auch mittels einer Wechselspannung erfolgen. Dabei ist der Kontakt mit der Referenzgasatmosphäre nicht nötig. Es genügt also, wenn nur ein Teil der Oberfläche der Referenzelektrode direkt der Referenzgasatmosphäre ausgesetzt ist. Dies ermöglicht, wie in Figur 4 dargestellt, eine Vereinfachung des in Figur 3 dargestellten Sensoraufbaus. Zwar wird die Referenzelektrode 22 weiterhin in einem Ringabschnitt um den Meßgasraum 13 herumgeführt, der Referenzgaskanal 15 jedoch nicht.

Auch die Meßelektrode 21 ist in ihrer räumlichen Ausdehnung nicht an die Größe des Meßgasraums 13 gebunden. Figur 5 zeigt einen Sensoraufbau, der eine Meßelektrode 21 beinhaltet, die in ihrer Ausdehnung über den Meßgasraum 13 hinausgeht und so den Innenwiderstand der Nernstzelle zusätzlich verringert. Zusätzlich sind zwei Referenzelektroden 22, 24 vorgesehen.

Eine weiteres Ausführungsbeispiel ist in Figur 6 dargestellt. Es ist möglich, die innere Pumpelektrode 20 und die Meßelektrode 21 zu einer Meßelektrode 21a zusammenzufassen. Wird diese Meßelektrode 21a wie auch die Referenzelektrode 22 auf der den Gasräumen zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a angeordnet, so kann auf den Einbau der Festelektrolytschicht 11c verzichtet werden und der Sensoraufbau vereinfacht sich weiter. Es ist dann möglich, durch die Wahl einer entsprechend dicken Festelektrolytschicht 11d das Heizelement 40 so in das Sensorelement zu integrieren, daß es zu beiden Großflächen des Sensorelements den gleichen Abstand hat und somit symmetrisch angeordnet ist. Dies bewirkt eine starke Verringerung der während des Aufheizprozesses auftretenden mechanischen Spannungen, vor allem an den Kanten des Sensorelements.

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das Verfahren zu seiner
Herstellung sind nicht auf die aufgeführten konkreten Ausgestal-
tungsmöglichkeiten beschränkt, sondern es sind weitere Ausfüh-
rungsformen denkbar, die eine oder mehrere mittels eines Druck-
vorgangs hergestellte Festelektrolytschichten beinhalten.

5

10

15 Ansprüche

1. Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gas-
komponenten in Gasgemischen, insbesondere zur Bestimmung der
Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit
20 mindestens einer Pumpzelle, die Sauerstoff in einen Meßgasraum
hinein oder heraus pumpt, sowie mit mindestens einer Konzentra-
tionszelle, die mindestens eine im wesentlichen in einem Refer-
enzgaskanal angeordnete Referenzelektrode aufweist, die mit ei-
ner Meßelektrode zusammenwirkt, wobei sich der Meßgasraum und
25 der Referenzgaskanal im wesentlichen in derselben Schichtebene
befinden und wobei der Referenzgaskanal den Kontakt zu einer Re-
ferenzgasatmosphäre ermöglicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß zw-
ischen dem Meßgasraum (13) und dem Referenzgaskanal (15) eine
Trennwand (12) auf Basis einer auf einer benachbarten Festelek-
30 trolytfolie aufgetragenen keramischen Paste angeordnet ist.

2. Sensorelement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,
daß die Geometrie der Trennwand (12) weitgehend der referenz-
gasseitigen Begrenzung der im Meßgasraum (13) angeordneten

Meßelektrode (21) angepaßt ist.

3. Sensorelement nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßelektrode (21) kreisringförmig und weitgehend im Meßgasraum (13) ausgebildet ist und daß die Trennwand (12) einen Kreisringabschnitt bildet.

4. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Referenzelektrode (22) eine meßgasraumseitige Begrenzung aufweist, die weitgehend an den Verlauf der referenzgasseitigen Begrenzung der Trennwand (12) angepaßt ist.

5. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich die Oberfläche der Referenzelektrode (22) vom meßgasraumseitigen Ende (16) des Referenzgaskanals (15) in Richtung des gaseinlaßseitigen Endes (18) des Referenzgaskanals hin in ihrer Ausdehnung derart verjüngt, daß der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche dem Mittelpunkt der Meßelektrode (21) möglichst nahe kommt.

6. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Teil des Referenzgaskanals (15) und/oder der Referenzelektrode (22) zumindest teilweise um den Meßgasraum (13) herumgeführt ist.

7. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Meßgasraum (13) der Meßelektrode (21) gegenüber eine innere Pumpelektrode (20) der Pumpzelle angeordnet ist.

8. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die im Meßgasraum (13) angeordnete Meßelektrode (21) gleichzeitig eine innere Pumpelektrode (20)

der Pumpzelle bildet.

- 5 9. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Meßgasraum (13) mindestens eine Öffnung (25) an der dem Gasgemisch zugewandten Großfläche des Sensorelements im wesentlichen senkrecht zu dessen Oberfläche aufweist, die den Zutritt des Gasgemisches in den Meßgasraum (13) ermöglicht.
- 10 10. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Meßgasraum (13) kreisförmig ausgeführt ist und der Mittelpunkt des Kreises auf der Mittelachse der Öffnung (25) liegt.
- 15 11. Sensorelement nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßelektrode (21) und die innere Pumpelektrode (20) kreisringförmig ausgeführt sind und daß in Diffusionsrichtung des Gasgemischs eine ebenfalls kreisringförmige Diffusionsbarriere (27) vorgelagert ist.
- 20 12. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Referenzelektrode (22) an der Seite des Referenzgaskanals (15) angeordnet ist, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist.
- 25 13. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwei sich gegenüberliegende Referenzelektroden (22, 24) im Referenzgaskanal (15) angeordnet sind.
- 30 14. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßelektrode (21) teilweise außerhalb des Meßgasraums (13) angeordnet ist.

5 15. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine der Referenzelektroden (22, 24) teilweise außerhalb des Referenzgaskanals (15) angeordnet ist.

10 16. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Referenzgaskanal (15) zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt ist, das vorzugsweise dem der Diffusionsbarriere (27) entspricht.

15 17. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine erste, der Gasgemischatmosphäre ausgesetzte Festelektrolytfolie (11a) und eine den Meß- und den Referenzgaskanal enthaltende Festelektrolytschicht (11b) vorgesehen ist und daß die Festelektrolytschicht (11b) direkt auf der Festelektrolytfolie (11a) aufgebracht ist.

20 18. Sensorelement nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Festelektrolytschicht (11b) mit einer zweiten Festelektrolytfolie (11c) verbunden ist und diese mit einer weiteren Festelektrolytfolie (11d), und daß zwischen der zweiten und der weiteren Festelektrolytfolie ein Heizelement (40) eingearbeitet
25 ist, und daß die Schichtstärke der weiteren Festelektrolytfolie (11d) so bemessen ist, daß das Heizelement (40) zu beiden Großflächen des Sensorelements (10) im wesentlichen den gleichen Abstand aufweist.

30 19. Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf einer Festelektrolytfolie (11a) eine Festelektrolytschicht (11b) mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials aufgebracht wird, wobei die Festelektrolytschicht (11b)

den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) beinhaltet.

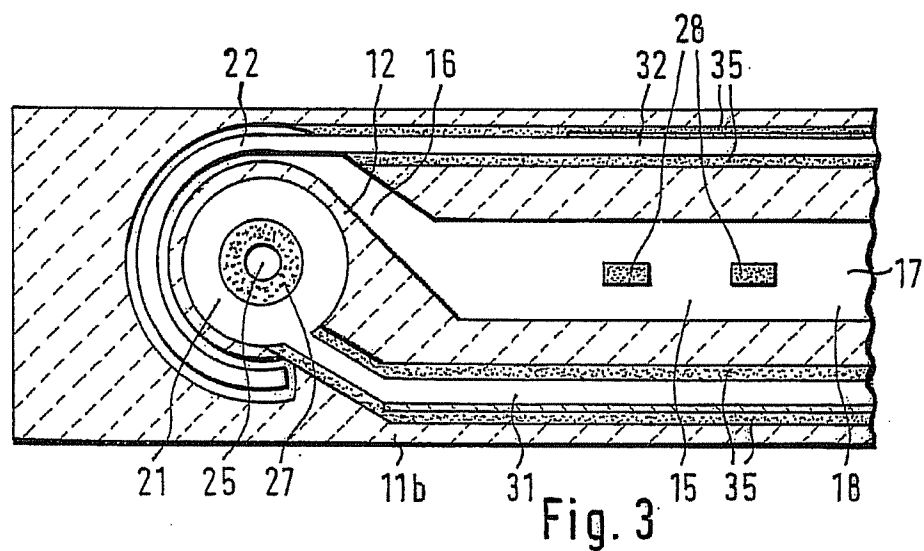
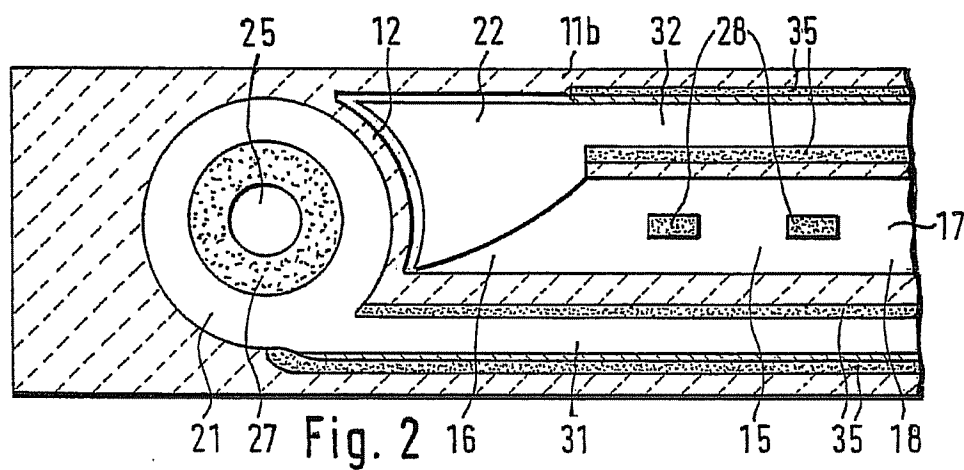
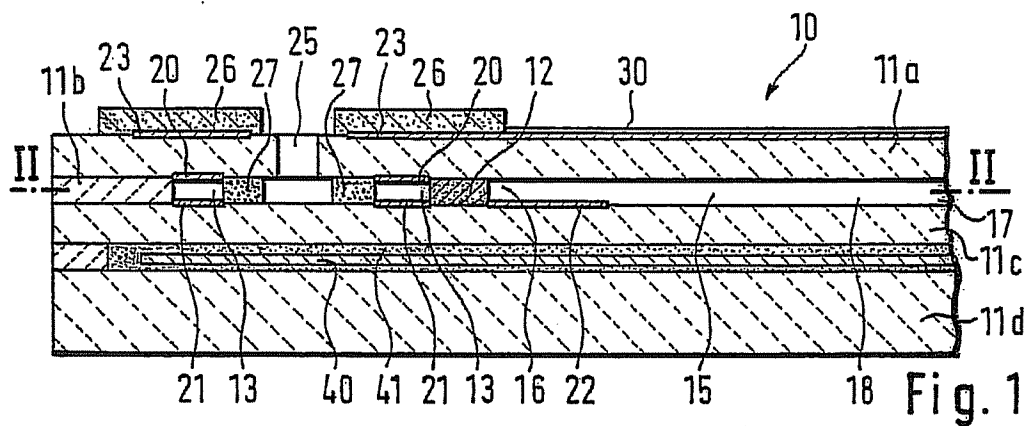
20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) eine Begrenzung für den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19 und 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) mindestens ein Stützelement (28) im Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das pastöse keramische Material denselben Festelektrolyten enthält wie die Festelektrolytfolie (11a).

23. Verfahren nach Anspruch 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich an den Druckvorgang eine Temperaturbehandlung anschließt, durch die das pastöse keramische Material in eine keramische Form überführt wird.

1 / 2



2 / 2

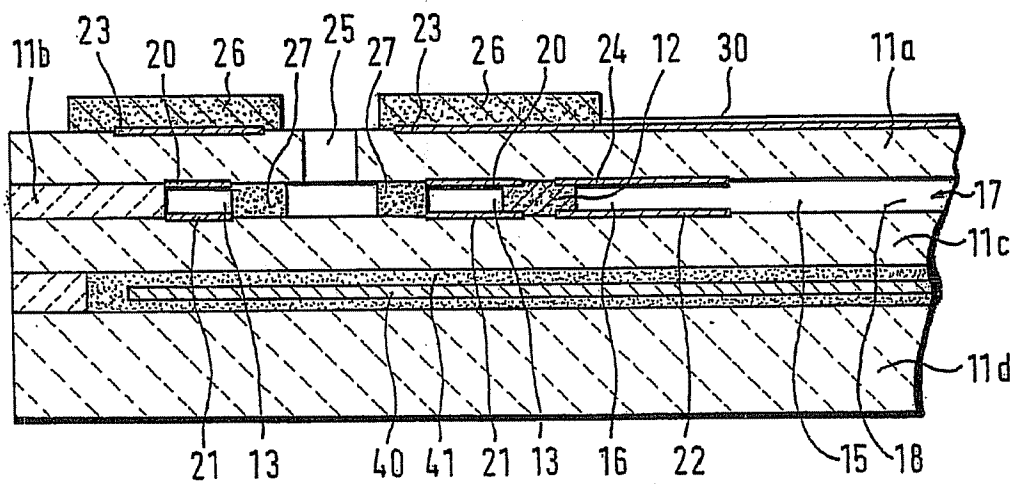
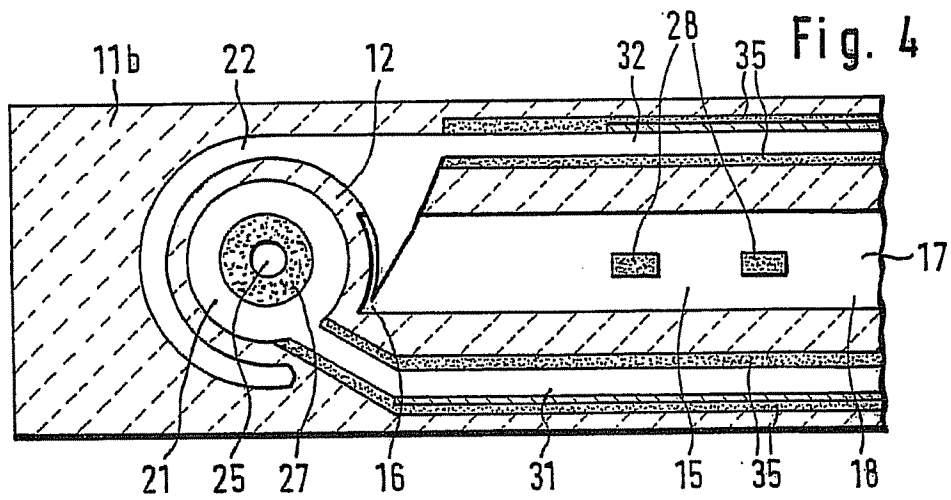


Fig. 5

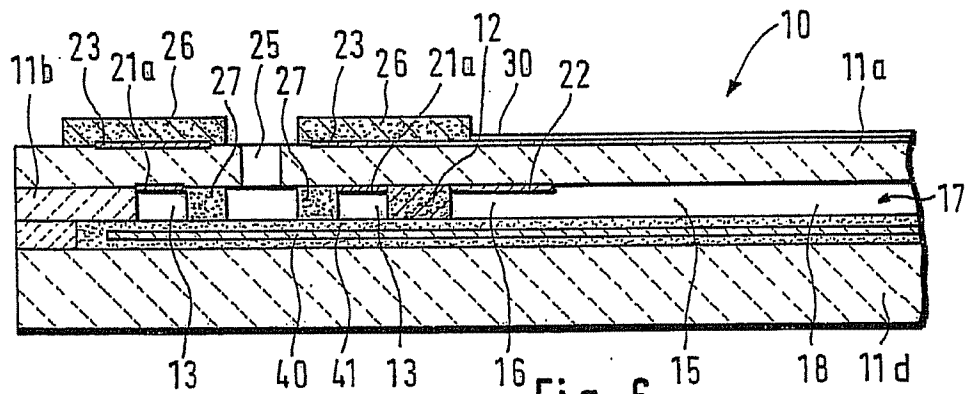


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 00/02879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N27/419

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 47 144 A (DENSO CORP) 22 May 1997 (1997-05-22) cited in the application abstract column 11, line 51 -column 12, line 2; figure 13	1-23
A	DE 195 39 357 A (NIPPON SOKEN ;NIPPON DENSO CO (JP)) 25 April 1996 (1996-04-25) abstract column 4, line 38 -column 6, line 11; figure 2	1-23
A	EP 0 678 740 A (NGK INSULATORS LTD) 25 October 1995 (1995-10-25) abstract column 11, line 39 -column 13, line 40; figure 2	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2001

Date of mailing of the international search report

25/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/02879

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19647144 A	22-05-1997	JP 9196891 A US 5811660 A	31-07-1997 22-09-1998
DE 19539357 A	25-04-1996	JP 9105737 A US 5676811 A	22-04-1997 14-10-1997
EP 0678740 A	25-10-1995	JP 2885336 B JP 8271476 A EP 1001262 A JP 11094794 A US 5939615 A US 6076393 A US 5672811 A US 5866799 A	19-04-1999 18-10-1996 17-05-2000 09-04-1999 17-08-1999 20-06-2000 30-09-1997 02-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02879

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N27/419

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 47 144 A (DENSO CORP) 22. Mai 1997 (1997-05-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 11, Zeile 51 -Spalte 12, Zeile 2; Abbildung 13 ---	1-23
A	DE 195 39 357 A (NIPPON SOKEN ;NIPPON DENSO CO (JP)) 25. April 1996 (1996-04-25) Zusammenfassung Spalte 4, Zeile 38 -Spalte 6, Zeile 11; Abbildung 2 ---	1-23
A	EP 0 678 740 A (NGK INSULATORS LTD) 25. Oktober 1995 (1995-10-25) Zusammenfassung Spalte 11, Zeile 39 -Spalte 13, Zeile 40; Abbildung 2 -----	1-23

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kempf, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19647144 A	22-05-1997	JP 9196891 A US 5811660 A	31-07-1997 22-09-1998
DE 19539357 A	25-04-1996	JP 9105737 A US 5676811 A	22-04-1997 14-10-1997
EP 0678740 A	25-10-1995	JP 2885336 B JP 8271476 A EP 1001262 A JP 11094794 A US 5939615 A US 6076393 A US 5672811 A US 5866799 A	19-04-1999 18-10-1996 17-05-2000 09-04-1999 17-08-1999 20-06-2000 30-09-1997 02-02-1999